

Tytuł rozprawy doktorskiej: Sorpcja pestycydów na zeolitach i kompozytach zeolitowych modyfikowanych surfaktantami kationowymi i niejonowymi

PhD Thesis title: Sorption of pesticides on zeolites and zeolitic composites modified with cationic and nonionic surfactants

Streszczenie rozprawy doktorskiej

W dobie industrializacji i rosnącej potrzebie zachowania zasad zrównoważonego rozwoju poszukiwanie skutecznych technik oczyszczania wody stanowi centralny obszar zainteresowania naukowców. Niniejsza praca doktorska przedstawia kompleksowe badania dotyczące zastosowania adsorbentów opartych na popiołach lotnych, przybliżając ich charakterystykę oraz mechanizmy adsorpcji w kontekście usuwania pestycydów z roztworów wodnych.

Badania rozpoczęto od gruntownego przeglądu istniejącej literatury, krytycznie oceniając stan wiedzy na temat adsorpcji pestycydów na syntetycznych zeolitach i mezoporowatych materiałach krzemionkowych. Ten przegląd literatury potwierdził skuteczność syntetycznych zeolitów, zarówno w ich niemodyfikowanej formie, jak i po modyfikacji powierzchniowej, jako efektywnych materiałów do usuwania pestycydów z wody. Ponadto wyjaśnia znaczenie i zagrożenia wynikające z doboru odpowiednich izoterm adsorpcji oraz modeli kinetycznych, podkreślając potrzebę stosowania technik analitycznych, takich jak FTIR, SEM i TGA/DTA, do zrozumienia mechanizmów adsorpcji.

W badaniach eksperymentalnych skoncentrowano się na modyfikacji zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych przy wykorzystaniu surfaktantów kationowych i niejonowych. Następnie przetestowano zmodyfikowane oraz niemodyfikowane adsorbenty w procesie adsorpcji czterech pestycydów: kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), 2-metylo-kwasu 4-chlorofenoksyoctowego (MCPA), karbendazymu i symazyny. Dodatkowo, przeprowadzono eksperymenty regeneracji zużytych adsorbentów.

Zeolity typu A i X oraz kompozyty zeolitowo-węglowe zawierające zeolit typu A i X, powstałe w wyniku transformacji popiołów lotnych, zostały poddane modyfikacji przy użyciu surfaktantu kationowego (bromku heksadecylotrimetyloamoniowego) i niejonowego (Triton X-100). Materiały, zarówno te niemodyfikowane, jak i zmodyfikowane, zostały poddane szczegółowej charakteryzacji z wykorzystaniem technik takich jak FTIR, BET, TG/DTA, SEM, TEM, XPS i pH_{pzc} . Następnie przeprowadzono wstępne badania przesiewowe 24 adsorbentów, aby zidentyfikować te, które były

najbardziej obiecujące do dalszych eksperymentów. W rezultacie do dalszych badań wybrano X-FA i X-C oraz ich odpowiednie modyfikacje. W pracy doktorskiej szczegółowo zbadano także czynniki wpływające na adsorpcję pestycydów, w tym początkowe pH, stężenie i adsorpcję konkurencyjną. Dane eksperymentalne zostały dopasowane do wielu modeli adsorpcji, co pozwoliło zidentyfikować najbardziej odpowiednie modele dla różnych kombinacji pestycydów i adsorbentów. Ponadto, w pracy przeprowadzono ocenę potencjału metod regeneracji termicznej i przy użyciu etanolu, wykazując skuteczność obu metod.

W badaniach dotyczących modyfikacji zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych za pomocą surfaktantów ustalono, że ze względu na swoje rozmiary, surfaktanty wiążą się wyłącznie z zewnętrzną powierzchnią adsorbentu. Proponowane mechanizmy modyfikacji obejmują wymianę kationową, przyciąganie elektrostatyczne, wiązania wodorowe i hydrofobowe. Ponadto, wyniki podkreślają skuteczność modyfikacji w zwiększaniu zdolności adsorpcyjnych adsorbentów. Obecność surfaktantu kationowego znacząco zwiększa zdolność adsorpcyjną 2,4-D i MCPA, podczas gdy karbendazym i symazyna wykazują największe powinowactwo do niezmodyfikowanych kompozytów zeolitowo-węglowych. Mechanizm sorpcji jest złożony, a dominującą rolę odgrywa sorpcja fizyczna. Przypisuje się to głównie interakcjom elektrostatycznym pomiędzy protonowanymi miejscami aktywnymi na adsorbentach i ujemnie naładowanymi cząsteczkami pestycydów. Wykazano, że proces adsorpcji przebiega szybko, a większość pestycydów zostaje zaadsorbowana w ciągu pierwszych 60 sekund, przy czym najwyższa efektywność adsorpcji występuje przy wyższych stężeniach początkowych. Dodatkowo, badanie wykazało skuteczność etanolu w regeneracji kompozytów zeolitowo-węglowych modyfikowanych HDTMA. Regeneracja termiczna, choć ograniczona ze względu na wysoką stabilność termiczną pestycydów, pozostaje realną opcją regeneracji adsorbentów zaadsorbowanym karbendazymem i symazyną.

Podsumowując, niniejsza praca doktorska pogłębia wiedzę na temat adsorbentów na bazie popiołów lotnych i ich roli w zrównoważonym oczyszczaniu wody. Przyszłe badania nad tymi materiałami powinny skupić się na doskonaleniu technik granulacji adsorbentów, aby zapewnić ich trwałość i stabilność. Ponadto proponuje się, aby eksperymenty z dynamiczną adsorpcją obejmowały szersze spektrum warunków rzeczywistych, w tym różne składy ścieków, pH, temperaturę i obecność cząstek stałych.